

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-076004

(43)Date of publication of application : 10.03.1992

(51)Int.Cl.

C08F 2/22

C08F 2/44

C08F220/32

C09D 5/02

(21)Application number : 02-189541

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 19.07.1990

(72)Inventor : KAWAMOTO MASAYUKI

ISHIDA TADASHI

SHIGUMA TAKAHIRO

KAMATA KEIICHI

## (54) EMULSION COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an emulsion composition which has a long pot life, can give a crosslinked coating film even at ordinary temperature, and comprises dispersed particles each of which is formed by preparing layers containing copolymers having functional groups reactive with each other and interposing a layer containing a copolymer inert to the functional groups between the above two layers.

CONSTITUTION: An emulsion composition wherein the dispersed particle essentially consists of a layer (A) containing an epoxy copolymer, a layer (B) containing a copolymer inert to both epoxy and epoxy-reactive functional groups and a layer (C) containing a copolymer having an epoxy-reactive function group, and layer B is interposed between layer A and layer C. It is a self-crosslinking composition which has a long pot life and can form a crosslinkage even at ordinary temperature to give a good crosslinked coating film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-76004

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月10日

C 08 F 2/22  
2/44  
220/32  
C 09 D 5/02

MBP  
MCS  
MMP

7107-4 J  
8215-4 J  
7242-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 エマルション組成物

⑯ 特 願 平2-189541

⑰ 出 願 平 2 (1990) 7 月 19 日

⑱ 発 明 者 川 本 誠 之 千葉県茂原市町保138-1  
⑱ 発 明 者 石 田 忠 千葉県茂原市東郷2142  
⑱ 発 明 者 志 熊 孝 弘 千葉県茂原市東郷2142  
⑱ 発 明 者 鎌 田 景 一 千葉県茂原市高師266-9  
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
⑳ 代 理 人 弁理士 最上 正太郎

9月 糸田 義彦

## 1. 発明の名称

エマルション組成物

## 2. 特許請求の範囲

1) エマルションの分散粒子が、少なくとも①エポキシ基を有する共重合体を含有する層、②エポキシ基およびエポキシ基と反応可能な官能基のいずれにも不活性な共重合体を含有する層および、③エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体を含有する層を積層してなり、②の層が①の層と③の層の間に積層されてなることを特徴とするエマルション組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポット・ライフが長く、常温でも塗膜形成時に架橋構造を形成し、良好な架橋塗膜が得られることを特徴とする自己架橋性を有するエマルション組成物に関する。

このエマルションは、塗料、接着剤、紙加工、繊維加工、印刷インキ、セメント混和剤などの広

い分野にわたって好適に使用可能である。

(従来の技術とその問題点)

従来、架橋性を有するエマルションは、塗膜形成後の架橋反応によって形成される網目構造が、塗膜の耐熱性、機械的安定性、接着性および耐溶剤性を向上させるため、広い分野で使用されてきた。この架橋性を有するエマルションは使用に供するときの成分数で一成分系と二成分系とに分けられる。

二成分系は、エマルションの安定性に問題はないが、使用に際して二液を混合しなければならないという作業性の悪さがある。したがって、このような欠点がない一成分系で自己架橋性を有するエマルションが理想のタイプである。

しかし、この様なエマルションは、相互に反応し得る官能基を同一粒子内に均一に含んでいるため、粒子内で架橋反応が起こり易く、ポット・ライフが短く、架橋が塗膜の耐久性に効果的に働かなかったり、造膜性の低下を招いたりする欠点をもっている。またこのような自己架橋型のエマル

ションは、加熱を必要とすることが多いが、常温での反応性を上げようとする、その反応性のためにポット・ライフが短くなってしまうという、相反する問題を抱えている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、相互に反応する官能基を有する共重合体を同一粒子内に非常に安定に保持することによって、一液型で、ポット・ライフが長く、さらに塗膜形成時に常温でも十分な架橋反応を起こし、耐久性の良好な架橋塗膜を与えるエマルション組成物を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、これらの課題を解決するために鋭意検討し、その結果、エマルションの分散粒子が、少なくとも3層以上からなり、互いに反応する官能基を有する共重合体をそれぞれ別個に含有する層の間に、これらの官能基のいずれにも不活性な共重合体を含有する層を積層してなるエマルション組成物の製造に成功し、これが、非常に安定に保持でき、塗膜を形成するに際して、常温で

も十分な架橋反応を起こし、耐久性の良好な架橋塗膜を与えるという事実を見出し、一液型で、ポット・ライフが長く、耐久性の良好な塗膜を与えるエマルション組成物である本発明を完成した。

すなわち、本発明は、エマルションの分散粒子が、少なくとも①エポキシ基を有する共重合体を含有する層、②エポキシ基およびエポキシ基と反応可能な官能基のいずれにも不活性な共重合体を含有する層および、③エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体を含有する層を積層してなり、②の層が①の層と③の層の間に積層されてなることを特徴とするエマルション組成物を提供するものである。

本発明のエマルション組成物はつぎのような方法で製造することができる。

本発明のエマルション組成物の分散粒子に含有される各種共重合体を製造するために使用されるモノマーは、以下の3種に大別される。

まず、エポキシ基を有する共重合体を生成させるための「エポキシ基を有するモノマー」として

- 3 -

は、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ誘導体等が挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して使用してもよい。

ついで、エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体を生成させるための「エポキシ基と反応可能な官能基を有するモノマー」としては、カルボキシ基を含むアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミノ基を含むN-メチルアミノエチルアクリレート、N-メチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類；ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(2-ジメチルアミ

ノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等が挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して使用してもよい。

さらに、「その他のモノマー」、すなわち、「エポキシ基およびエポキシ基と反応可能な官能基のいずれにも不活性な共重合体」、「エポキシ基を有する共重合体」および「エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体」を生成させるのに使用されるモノマーとしては、メチルー、エチルー、イソプロピルー、n-ブチルー、イソブチルー、n-アミルー、イソアミルー、n-ヘキシルー、2-エチルヘキシル、オクチルー、デシルー、ドデシルー、オクタデシルー、シクロヘキシルー、フェニルー、ベンジルー、2-ヒドロキシエチルー、ヒドロキシプロピルーアクリレートまたはメタクリレート等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニ

- 5 -

- 6 -

トリル、メタアクリロニトリル等；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸アミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、シアセトンアクリルアミド等のアミド類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド、クロロブレン等がある。これらは単独または2種以上を混合して使用してもよい。

したがって、本発明の組成物に含有される分散粒子は、「エポキシ基を有するモノマー」と「その他のモノマー」を原料モノマーとして使用し「エポキシ基を有する共重合体」を生成させ、2種以上の「その他のモノマー」を原料として使用し「エポキシ基およびエポキシ基と反応可能な官

能基のいずれにも不活性な共重合体」を生成させ、さらに「エポキシ基と反応可能な官能基を有するモノマー」と「その他のモノマー」を原料モノマーとして使用し「エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体」を生成させ、これらの共重合体をそれぞれ含有する層を積層させて製造する。

「エポキシ基を有する共重合体」を含有する層の共重合体を生成させるのに使用されるモノマーの量は、分散粒子中の全共重合体の生成のために使用する全モノマー量 100重量部に対して、10～80重量部であり、「エポキシ基およびエポキシ基と反応可能な官能基のいずれにも不活性な共重合体」を含有する層の共重合体を生成させるのに使用されるモノマーの量は、同じく全モノマー量100重量部に対して、10～60重量部、さらに「エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体」を含有する層の共重合体を生成させるのに使用されるモノマーの量は、同じく全モノマー量100重量部に対して、20～90重量部である。

また、「エポキシ基を有する共重合体」を生成さ

- 7 -

- 8 -

せるために使用されるエポキシ基を有するモノマーは、全モノマー量の0.1～40重量%で、好ましくは3～20重量%である。また「エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体」を生成させるために使用されるエポキシ基と反応可能な官能基を有するモノマーは、全モノマー量の0.1～40重量%で、好ましくは3～20重量%である。各モノマーとも量が減ると架橋形成時の架橋密度が下がり、量が多すぎると重合時の安定性が低下する。

本発明の組成物の分散粒子は、所望の共重合体を順次生成させるために必要なモノマーを使用して、順次エマルジョン重合法により共重合させて生成する共重合体を積層して得られる。

この重合に際して乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤が用いられる。

重合の際に用いられる乳化剤は、通常の乳化重合に使用されている公知の乳化剤であり、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンス

ルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー等の非イオン性乳化剤；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン性乳化剤等がある。

使用される乳化剤の量は、全モノマー量 100重量部に対して、0.05～20重量部、重合時の安定性の面などから、0.2～5重量部がより好ましい。

重合開始剤は通常の乳化重合に用いられる公知のものが使われるが、例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；ア

- 9 -

- 10 -

ゾビスイソブチロニトリルおよびその塩酸塩；グメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；これらの過硫酸塩または過酸化物と鉄イオン等の金属イオンおよびナトリウムスルホキシレート、ホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、L-アスコルビン酸等の還元剤との組合せによるレッドックス開始剤などがある。

これらの開始剤が全モノマー量 100重量部に対して、0.1～4 重量部使用される。

さらに、必要に応じてメルカプタン類などの連鎖移動剤の添加も可能である。

また、本発明のエマルジョン組成物の最終固形分は、実用的な面から 30～70重量%が好ましい。

本発明の組成物に含有される分散粒子の製造において、乳化重合の方法は、通常の乳化重合方法と同様に実施できる。ただ、分散粒子の層毎に、添加するモノマー組成・量を変化させ、各層の共重合体の生成に必要なモノマーの添加終了時に、乳化重合が完結するように充分な熟成時間を取ら

れる。

本発明の上記の分散粒子の製造において、各層の共重合体の生成に必要なモノマーの選択は重要である。

まず、最初の層に含有される共重合体の製造のためには、「エポキシ基を有するモノマー」と「1種以上のその他のモノマー」、あるいは「エポキシ基と反応可能な官能基を有するモノマー」と「1種以上のその他のモノマー」を原料モノマーとして選択して、「エポキシ基を有する共重合体」、あるいは「エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体」を生成させる。これらの共重合体を含有する層に積層させる層は、2種以上の「その他のモノマー」を原料として選択して「エポキシ基およびエポキシ基と反応可能な官能基のいずれにも不活性な共重合体」を生成させ、これを含有する層を形成させることが重要である。

この層にさらに最初の層に含有される共重合体と反応する官能基を有する共重合体を含有する層を形成するように原料モノマーを選択して共重合体

- 11 -

を生成させ、これを含有する層を積層させる。すなわち、「エポキシ基と反応可能な官能基を有するモノマー」と「1種以上のその他のモノマー」、あるいは「エポキシ基を有するモノマー」と「1種以上のその他のモノマー」を原料モノマーとして選択し、「エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体」、あるいは「エポキシ基を有する共重合体」を生成させる。

以上のように、分散粒子中で少なくとも3層からなり、中間の層に内部層と外部層に含有される共重合体の官能基が、エマルジョン組成物中で分散粒子中の各共重合体が互いに反応するのを抑制し、安定性を向上させることが可能である。

本発明の組成物の製造は、一般に、乳化剤、重合開始剤を含む水相に、モノマーの滴下および共重合を完結させるための充分な熟成を各層毎に繰り返すことによって行なわれる。各層のモノマー滴下開始時に、新たに重合開始剤を添加することや、モノマーを水および乳化剤と混合して乳化モノマーとして滴下しても良い。

- 13 -

- 12 -

重合は、温度30～90℃、圧力は常圧乃至加圧で行なわれる。重合は窒素などの不活性ガス中で行なうのが好ましい。

本発明のエマルジョン組成物において、上記方法で製造される分散粒子は、「エポキシ基を有するモノマー」と「その他のモノマー」をモノマーとして得られる「エポキシ基を有する共重合体」を含有する層、2種以上の「その他のモノマー」をモノマーとして得られる「エポキシ基およびエポキシ基と反応可能な官能基のいずれにも不活性な共重合体」を含有する層、さらに「エポキシ基と反応可能な官能基を有するモノマー」と「その他のモノマー」をモノマーとして得られる「エポキシ基と反応可能な官能基を有する共重合体」を含有する層の少なくとも3層が含有積層されてなるものである。

この組成物において、各層は、それぞれ全モノマー量 100重量部に対して、10～80重量部、10～60重量部および20～90重量部を含有してなる。

とくに、「エポキシ基およびエポキシ基と反応

- 14 -

可能な官能基のいずれにも不活性な共重合体」を含有する層は10〜60重量部の範囲が好ましいが、10重量部未満では貯蔵中に粒子内で架橋反応が起こり易く、エマルジョンの安定性が悪くなり、60重量部を越えると塗膜形成時の架橋反応性が低下してしまう。

また、本発明のエマルジョン組成物では、所望の効果を阻害しない限り、通常のエマルジョンに添加される添加剤、例えば中和剤、消泡剤、分散剤、増粘剤、顔料、増膜助剤、有機溶剤、可塑剤、防腐剤、防菌剤、防錆剤および界面活性剤等、また塗膜形成時の架橋反応の触媒となるような添加剤、例えばトリメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の三級アミンを添加しても何ら害し支えがない。

#### 〔実施例〕

以下に実施例で本発明を詳細に説明する。

なお、実施例および比較例の組成の一覧を第1表に示す。

- 15 -

タン 0.1g  
 (第二層) : 純水72.0g、DBS 0.4g、スチレン 93.2g、ブチルアクリレート86.8g、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン 0.2g  
 (第三層) : 純水72.0g、DBS 0.4g、スチレン 57.6g、ブチルアクリレート108.9g、メタクリル酸13.5g、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン 0.2g  
 得られたエマルジョン組成物を室温まで冷却した後、中和剤としてアンモニア水を添加してPHを7.5に調整し、200メッシュ濾布で濾過した。

#### 実施例2

各層の重量比は実施例1と同様で、第一層のガラス転移温度(以下、 $T_g$ と略する)を下げた本発明のエマルジョン組成物を製造した。操作は実施例1と同様で、各層の乳化モノマーの組成は、以下の通りであった。

(第一層) : 純水36.0g、DBS 0.2g、スチレン 20.7g、ブチルアクリレート46.8g、グリシジルメタクリレート22.5g、 $\alpha$ -ブチルメルカプ

#### 実施例1

第一層、第二層、第三層の重量比が2:4:4となる本発明のエマルジョン組成物を製造した。まず、攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置および温度計を備えた反応容器に、純水 370g、 $\alpha$ -ブチルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下、DBSと略す) 1gを仕込み、窒素雰囲気中、攪拌下、温度70℃で過硫酸カリウム 2.3gを添加した。一方、下記組成の3層の乳化モノマーを別々に準備した。つぎに、上記の水溶液に第一層の乳化モノマーを滴下した後、熟成させた。さらに、第二層および第三層の乳化モノマーの滴下および熟成を順次繰り返した。

滴下時間は第一層では3時間、第二層および第三層では2時間、また熟成時間は各層で2時間であった。各層における乳化モノマーの組成は次の通りであった。

(第一層) : 純水36.0g、DBS 0.2g、スチレン 38.6g、ブチルアクリレート28.9g、グリシジルメタクリレート22.5g、 $\alpha$ -ブチルメルカプ

- 16 -

タン 0.1g  
 (第二層) : 実施例1と同じ。  
 (第三層) : 実施例1と同じ。

#### 実施例3

第一層、第二層、第三層の重量比が5:2.5:2.5となる本発明のエマルジョン組成物を製造した。操作は実施例1と同様で、各層の乳化モノマーの組成は、以下の通りであった。

(第一層) : 純水90.0g、DBS 0.5g、スチレン 21.1g、ブチルアクリレート81.4g、グリシジルメタクリレート22.5g、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン 0.25g

(第二層) : 純水45.0g、DBS 0.25g、スチレン 58.1g、ブチルアクリレート54.4g、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.13g

(第三層) : 純水45.0g、DBS 0.25g、スチレン 30.2g、ブチルアクリレート58.8g、メタクリル酸13.5g、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.13g

#### 実施例4

実施例3の第一層の $T_g$ を下げた本発明のエマル

- 17 -

- 18 -

ション組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で各層の乳化モノマーの組成は以下の通りであった。

(第一層) : 純水 90.0 g、DBS 0.5 g、スチレン 76.5 g、ブチルアクリレート 128.0 g、グリシジルメタクリレート 22.5 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.25 g

(第二層) : 実施例 3 と同じ。

(第三層) : 実施例 3 と同じ。

#### 実施例 5

実施例 1 の第二層および第三層のモノマーの中でスチレンをメチルメタクリレートに代えて、本発明のエマルション組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で、各層の乳化モノマーの組成は以下の通りであった。

(第一層) : 実施例 1 と同じ

(第二層) : 純水 72.0 g、DBS 0.4 g、メチルメタクリレート 91.8 g、ブチルアクリレート 88.2 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.2 g

(第三層) : 純水 72.0 g、DBS 0.4 g、メチルメ

- 19 -

#### 実施例 7

実施例 6 の第二層および第三層のモノマーの中でスチレンをメチルメタクリレートに代えて、本発明のエマルション組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で、乳化モノマーの組成は以下の通りであった。

(第一層) : 実施例 6 と同じ

(第二層) : 純水 72.0 g、DBS 0.4 g、メチルメタクリレート 104.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート 76.0 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.2 g

(第三層) : 純水 72.0 g、DBS 0.4 g、メチルメタクリレート 72.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート 94.5 g、メタクリル酸 13.5 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.2 g

#### 比較例 1

各層の重量比および Tg は実施例 1 と同様で、ただし、第一層にエポキシ基を含まないエマルション組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で、各層の乳化モノマーの組成は、以下の通りであっ

- 21 -

タクリレート 56.7 g、ブチルアクリレート 109.8 g、メタクリル酸 13.5 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.2 g

#### 実施例 6

実施例 1 の各層のモノマーの中でブチルアクリレートを 2-エチルヘキシルアクリレートに代えて、本発明のエマルション組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で、各層の乳化モノマーの組成は以下の通りであった。

(第一層) : 純水 36.0 g、DBS 0.2 g、スチレン 42.8 g、2-エチルヘキシルアクリレート 24.7 g、グリシジルメタクリレート 22.5 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.1 g

(第二層) : 純水 72.0 g、DBS 0.4 g、スチレン 105.3 g、2-エチルヘキシルアクリレート 74.7 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.2 g

(第三層) : 純水 72.0 g、DBS 0.4 g、スチレン 72.9 g、2-エチルヘキシルアクリレート 93.6 g、メタクリル酸 13.5 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.2 g

- 20 -

た。

(第一層) : 純水 36.0 g、DBS 0.2 g、スチレン 54.9 g、ブチルアクリレート 35.1 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.1 g

(第二層) : 実施例 1 と同じ

(第三層) : 実施例 1 と同じ。

#### 比較例 2

各層の重量比および Tg は実施例 2 と同様で、ただし、第一層にエポキシ基を含まないエマルション組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で、各層の乳化モノマーの組成は、以下の通りであった。

(第一層) : 純水 36.0 g、DBS 0.2 g、スチレン 36.9 g、ブチルアクリレート 53.1 g、*t*-ドデシルメルカプタン 0.1 g

(第二層) : 実施例 1 と同じ

(第三層) : 実施例 1 と同じ。

#### 比較例 3

各層の重量比および Tg は実施例 3 と同様で、ただし、第一層にエポキシ基を含まないエマルシ

- 22 -



ン組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で、各層の乳化モノマーの組成は、以下の通りであった。

(第一層) : 純水 90.0 g、DBS 0.5 g、スチレン 137.7 g、ブチルアクリレート 87.3 g、t-ブチルメルカプタン 0.25 g

(第二層) : 実施例 3 と同じ

(第三層) : 実施例 3 と同じ。

#### 比較例 4

各層の重量比および Tg は実施例 4 と同様で、ただし、第一層にエポキシ基を含まないエマルション組成物を製造した。操作は実施例 1 と同様で、各層の乳化モノマーの組成は、以下の通りであった。

(第一層) : 純水 90.0 g、DBS 0.5 g、スチレン 92.7 g、ブチルアクリレート 132.3 g、t-ブチルメルカプタン 0.25 g

(第二層) : 実施例 3 と同じ

(第三層) : 実施例 3 と同じ。

#### 比較例 5

ポキシ基は反応せず、両者は安定に存在していることがわかる。

#### 試験例 2

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 4 より得られたエマルション組成物を、テフロン板上に塗布し、常温で乾燥して、フィルムを作製した。

第 3 表に、これらのフィルムのゲル含量および酸価を示した。

なお、これらの測定方法は次の通りであった。

ゲル含量 : フィルムの質量 ( $M_1$ ) を測定した後、これをトルエンに 3 日間浸漬し、トルエンに溶解した固形分の質量 ( $M_2$ ) から、以下の式により計算した。

$$\text{ゲル含量}(\%) = [(M_1 - M_2) / M_1] \times 100$$

酸価 : 試験例 1 と同様である。

第 3 表でゲル含量と酸価について、実施例と比較例を比べる。まず、ゲル含量では実施例の方が著しく高く、また、乾燥が進むにつれ増加する。また、酸価では、実施例の方が低く、乾燥によって減少する。これらのことから、実施例では常温

使用したモノマーの種類・量は実施例 3 と同様である。ただし、乳化モノマーを 3 回に分けて滴下することは行わず、全ての乳化モノマーを一回で滴下し、単層構造のエマルション組成物を製造した。全ての乳化モノマーを 3 時間で滴下し、2 時間熟成した以外は実施例 1 と同様の操作で行なった。

#### 試験例 1

実施例 1 ~ 7 より得られたエマルション組成物の酸価を、理論値と測定値で第 2 表に示した。

なお、酸価の測定方法は、次の通りであった。

酸価 : 試料を n-ブタノールとキシレンの混合溶剤 (1 : 1、体積比) に溶解させ、1% フェノールフタレインを指示薬として、N/10 KOH (アルコール溶液) にて滴定する。

第 2 表に示されるように、酸価の理論値と測定値はほぼ一致している。もし、カルボキシル基とエポキシ基が架橋反応を起こせば、カルボキシル基が消失し、酸価が減少する筈である。

このことから、実施例ではカルボキシル基とエ

での乾燥によって、カルボキシル基とエポキシ基が反応し、架橋が進んでいることがわかった。

#### 試験例 3

試験例 2 の方法により作製されたフィルムの引張り強度および伸び率を第 4 表に示した。

第 4 表に示されるように、フィルム強度はエポキシ基を含んだ実施例の方が高く、架橋構造による強度向上の効果が発現している。

#### 試験例 4

試験例 2 の方法により作製されたフィルムの耐水性、吸水率および耐溶剤性を第 5 表に示した。なお、これらの測定方法は、次の通りであった。

耐水性 : フィルムを 3 日間、水浸漬し、白化状態を目視観察した。

白化状態の結果は、○ (良好) > △ (普通) > × (不良) で表示した。

吸水率 : フィルムを 3 日間、水浸漬し、その重量増加分の割合を測定した。

耐溶剤性 : フィルムを 3 日間、トルエンに浸漬し、その変化を目視観察した。

結果は、◎（変化なし）＞○（膨潤）＞△（一部溶解）＞×（全溶解）で表示した。

第5表に示されるように、フィルムの耐水性、吸水率および耐溶剤性はエポキシ基を含んだ実施例の方が良好であった。

#### 試験例5

実施例1～7および比較例5より得られたエマルジョン組成物の貯蔵安定性を検討した。

なお、その測定方法は、次の通りであった。

貯蔵安定性：エマルジョン組成物を40℃の恒温室に保存し、酸価、固形分および粘度の経日変化を測定した。酸価の測定方法は試験例1と同様であった。

まず、1ヶ月後の固形分および粘度ではどのエマルジョン組成物でも大きな変化は見られなかった。また、第6表に示すように、酸価については実施例1～7では一定かまたは僅かに変化するだけである。一方、比較例5の酸価は経日で徐々に減少する。

このことから、3層構造を有する実施例のエマ

ルジョン組成物は単層構造の比較例5の組成物に比べて架橋反応を起こさず安定であると言える。

#### （発明の効果）

本発明は、従来技術では達成されなかった、一液型で、ポット・ライフが長く、且つ、常温でも塗膜形成時に効果的な架橋反応を起こすエマルジョン組成物を提供するものである。

即ち、反応性官能基を含まない本発明の範囲外である比較例1～4は、架橋度、強度、耐水性および耐溶剤性が劣っている。また3層構造を有しない本発明の範囲外である比較例5は、貯蔵安定性に劣っている。これに対し、反応性官能基を有し、3層構造を形成している本発明の範囲内である実施例は、これらの性能が全て優れている。

このように本発明はポット・ライフが長く、常温でも塗膜形成時に架橋構造を形成し、良好な架橋塗膜が得られるので、塗料、接着剤、紙加工、繊維加工、印刷インキ、セメント混和剤などの広い分野にわたって好適である。

第 1 表

単位: 重量%

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
第一層/第二層/第三層	20/40/40		50/25/25		20/40/40			20/40/40		50/25/25		平均値
第一層 Tg (°C)	20	-10	20	-10	20	←	←	20	-10	20	-10	-4.5
スチレン	8.6	4.6	26.9	17.0	8.6	9.5	9.5	12.2	8.2	30.6	20.6	46.5
ブチルアクリレート	6.4	10.4	18.1	28.0	6.4	0	0	7.8	11.8	19.4	29.4	45.5
グリシジルメタクリレート	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0	←	←	←	5.0
2-エチルヘキシルアクリレート	0	←	←	←	←	5.5	5.5	0	←	←	←	
第二層 Tg (°C)	5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
スチレン	20.7	←	12.9	←	0	23.4	0	20.7	←	12.9	←	
ブチルアクリレート	19.3	←	12.1	←	19.6	0	0	19.3	←	12.1	←	
メチルメタクリレート	0	←	←	←	20.4	0	23.1	0	←	←	←	
2-エチルヘキシルアクリレート	0	←	←	←	0	16.6	16.9	0	←	←	←	
第三層 Tg (°C)	-10	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
スチレン	12.8	←	6.7	←	0	18.2	0	12.8	←	6.7	←	
ブチルアクリレート	24.2	←	15.3	←	24.4	0	0	24.2	←	15.3	←	
メチルメタクリレート	0	←	←	←	12.6	0	16.0	0	←	←	←	
2-エチルヘキシルアクリレート	0	←	←	←	←	20.8	21.0	0	←	←	←	
メタクリル酸	3.0	←	3.0	←	3.0	3.0	3.0	3.0	←	3.0	←	3.0
エポキシ基の有無	有	有	有	有	有	有	有	無	無	無	無	有

- 2 9 -

第 2 表 エマルション組成物の酸価

	酸 価 ( $\times 10^{-4}$ mol/g)	
	理論値	測定値
実施例 1	1.57	1.50
実施例 2	1.57	1.60
実施例 3	1.57	1.54
実施例 4	1.57	1.58
実施例 5	1.57	1.54
実施例 6	1.57	1.59
実施例 7	1.57	1.54

第 3 表 常温乾燥によるフィルムの架橋反応性

	ゲル含率 (%)		酸 価 ( $\times 10^{-4}$ mol/g)
	1 日	7 日	
乾燥時間	1 日	7 日	7 日
理 論 値	—	—	3.60
実施例 1	52.6	68.2	0.66
比較例 1	0.1	1.5	3.88
実施例 2	66.3	73.1	1.23
比較例 2	3.4	2.8	3.74
実施例 3	2.5	31.2	2.20
比較例 3	0.7	2.0	3.86
実施例 4	27.4	46.2	0.88
比較例 4	4.9	3.7	3.71
実施例 5	59.0	69.5	1.05
実施例 6	40.8	45.3	1.29
実施例 7	64.9	68.3	1.60

- 3 0 -

- 3 1 -

第4表 フィルムの機械的性質

	引張り強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)
実施例 1	65.6	458
比較例 1	53.4	312
実施例 2	35.1	442
比較例 2	15.7	974
実施例 3	83.7	138
比較例 3	52.5	133

フィルム：0.2mm厚・7日間常温乾燥  
 引張り速度=20mm/min.  
 測定温度=20℃

第5表 フィルムの耐水性および耐溶剤性

	耐水性	耐溶剤性	吸水率(%)
実施例 1	△	○	8.1
比較例 1	×	×	21.2
実施例 2	△	○	—
比較例 2	×	×	—
実施例 3	△	○	8.0
比較例 3	×	×	14.7
実施例 4	△	○	—
比較例 4	×	×	—
実施例 5	△	○	—
実施例 6	△	○	—
実施例 7	△	○	—

フィルム：0.2mm厚・7日間常温乾燥  
 浸漬時間：3日間×常温

- 3 2 -

- 3 3 -

第6表 エマルションの貯蔵安定性

	酸 価 (×10 <sup>-1</sup> mol/g)			
貯蔵日数	0日	10日	22日	75日
実施例 1	1.50	1.51	1.51	1.50
実施例 2	1.60	1.59	1.54	1.48
実施例 3	1.54	1.60	1.54	1.54
実施例 4	1.58	1.59	1.57	1.46
実施例 5	1.54	—	—	1.51
実施例 6	1.59	—	—	1.55
実施例 7	1.54	—	—	1.52
比較例 5	1.52	1.41	1.33	1.31

貯蔵温度=40℃

特許出願人(312) 三井東圧化学株式会社

代理人(7524) 最上正太郎

- 3 4 -